

Cu-Sn-P 镀层的组成及耐腐蚀性能研究

王红艳** 陆旭峰[†] 叶向荣* 忻新泉

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

运用 AES 和 XPS 分析了 Cu-Sn-P 镀层的组成, 研究显示 Cu-Sn-P 合金镀层的原子百分数为: Cu 87.42%, Sn 4.92%, P 2.85%, Fe 2.23% 和 O 2.52%。提出了采用 1-苯基-5-巯基四氮唑(PMTA)对 Cu-Sn-P 镀层表面进行再处理后在镀层表面形成了薄而致密的配合物保护膜, 它既增强了镀层耐 10% NaCl 溶液和 1% H₂S 气体的腐蚀能力, 又不影响镀层表面的金色外观, 其防变色效果优于苯并三氮唑(BTA)、2-巯基苯并噻唑(MBT)和 2-氨基嘧啶(2-AP)。

关键词:

Cu-Sn-P 合金组成

PMTA

耐腐蚀性

分类号:

O614.81

由于化学镀技术具有镀层厚度均匀、孔隙率低、能在金属和非金属表面沉积等特点, 特别是由于其相对于电镀有较低的能耗, 近年来在工业中应用日益广泛。化学镀铜因其一定的装饰性在许多领域都有所应用, 但单一铜镀层耐腐蚀能力较差, 这促使人们开发、研究耐腐蚀性能较好的镀铜合金的技术^[1-3]。化学镀 Cu-Sn-P 合金因其光亮的金黄色的外观, 可作为一种仿金镀层用于装饰品的生产越来越引起人们的注意, 研究工作一般仅限于工艺过程^[4], 对镀层组成及提高其耐蚀性和抗变色能力的研究还未见报道。本文应用先进的仪器手段对镀层的表观形貌、镀层组成进行了分析, 并对提高其耐蚀性和抗变色能力进行了探讨, 结果发现 Cu-Sn-P 合金镀层与杂环化合物 1-苯基-5-巯基四氮唑(PMTA)反应后, 形成了一层薄而致密的保护膜^[5], 这层保护膜既不会影响其外观, 耐腐蚀性能又显著提高。

1 实验部分

1.1 样片的准备

面积为 $2 \times 5 \text{ cm}^2$ 的 A₃ 钢片经打磨, 用氧化镁粉除油, 水洗后浸入稀硫酸中活化, 再用蒸馏水洗净放入镀液中 5~10 分钟。镀液成分及条件列于表 1。

1.2 分析仪器

用美国 PERKIN-ELMER PHI-550 ESCA/S_{VM} 多功能电子能谱仪对镀层中各组成元素的含量及其存在形态进行分析, 所用靶的靶电压和靶电流分别为 10 kV、30 mA。XPS 泛谱、高分辨谱的分析通能分别为 100 eV、50 eV。AES 的束压、束流分别为 3 kV、4 μA 。Ar⁺ 枪的电压为 4 μV , 电流为 15 mA, 溅射面积为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 。

收稿日期: 1999-03-16。 收修改稿日期: 1999-05-07。

江苏省科学基金(BJ 97039)和国家自然科学基金(No. 29631040)资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 王红艳, 女, 34 岁, 讲师, 江苏省淮阴师院化学系, 南京大学访问学者; 研究方向: 表面配位化学反应研究。

表 1 化学镀 Cu-Sn-P 镀液的组成与条件
Table 1 Conditions and Bath Composition of Electroless Plating Cu-Sn-P

reagents conditions				
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(A. R)	$0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	tartaric acid (C. P.)	$0.066 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
SnSO_4	(A. R)	$0.056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	T/°C	40-50
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(A. R)	$0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	2.0
EDTA	(A. R)	$0.054 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		

1.3 镀层防腐性能实验

将 Cu-Sn-P 镀层样片分别浸入 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PMTA、BTA、MBT 和 2-AP 溶液中 30 分钟, 溶液温度 30°C , 得到表面形成不同保护膜的镀片。所得镀片与空白钢片、Cu-Sn-P 镀层样片浸入 10% NaCl 溶液中, 记录随时间变化的腐蚀程度。1% H_2S (体积百分比) 腐蚀实验是在真空干燥器中进行, 比较样片腐蚀的程度。

2 结果和讨论

2.1 Cu-Sn-P 镀层的 XPS, AES 图谱分析

2.1.1 镀层的元素组成

用 XPS、AES 对 Cu-Sn-P 镀层在溅射前后的元素组成进行测定, 检测到的信号峰列于表 2。

表 2 XPS 泛谱、AES 图谱显示的元素信号峰
Table 2 Results of the AES and XPS Spectra

	AES spectra	XPS spectra
before sputtering	Cu, Sn, P, O, Fe, C	Cu_{2p} , Cu_{3p} , $\text{Cu}(A)$, Sn_{3d} , P_{2p} , Fe_{2p} , O_{1s} , C_{1s}
after 10 min sputtering	Cu, Sn, P, O, Fe	Cu_{2p} , Cu_{3p} , $\text{Cu}(A)$, Sn_{3d} , P_{2p} , Fe_{2p} , O_{1s}

结果表明元素 C 系污染造成, 只存在于镀层表面, 镀层主要由 Cu、Sn、P、Fe 和 O 组成。在 Ar^+ 枪不断剥蚀镀层的同时, 用 AES 定量测定各组成元素的含量, 得到了图 1 所示的镀层组成元素随镀层深度分布曲线。可以看出溅射前镀层表面 O 的含量高达 26%, 表明镀层表面已被氧化。2 分钟的溅射后, 镀层表面的吸附物和表面氧化物已基本被清除, O 的含量明显降低。在 4~22 分钟区间内各元素的相对原子百分浓度基本保持恒定, 继续溅射时, Fe 的浓度迅速上升, Cu、Sn、P、O 的浓度有所下降, 说明已溅射到 Fe 基体。在深度分布曲线的

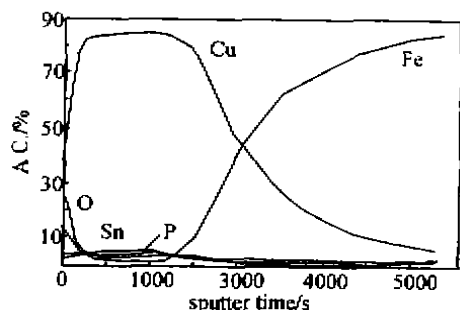


图 1 Cu-Sn-P 镀层的 AES 深度剥蚀图
Fig. 1 AES composition depth profile of the Cu-Sn-P coating

元素组成恒定区求得镀层中各组成元素的相对原子百分浓度, 结果为: Cu 87.42%, Sn 4.92%, P 2.85%, O 2.52%, Fe 2.23%。由图 1 可知, 镀层有一定的厚度, 利用 Ta_2O_5 作标准, 在实验条件下的溅射速率约为 $5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 由此计算出镀层的厚度 110 nm。可见该镀层是一多分子膜层, 由于镀层内 O 含量较少, 镀层 95% 由 Cu-Sn-P 合金组成, FeO 约占 5%。

2.1.2 镀层表面组成元素的价态

Ar⁺溅射前用高分辨 XPS 测定 Cu-Sn-P 镀层表面各元素的结合能,即可以确定各元素在镀层表面的价态。

表 3 镀层表面各组成元素的结合能
Table 3 Binding Energy of Every Element of Film Surface

sample	Cu _{2p3/2} /eV	Sn _{3d5/2} /eV	P _{2p3/2} /eV	O _{1s1/2} /eV	Fe _{2p3/2} /eV
	933.254	484.602(0)	129.432(0)	531.726(-2)	712.017(+3)
		486.689(+2)	132.692(+3)		710.042(+2)

2.1.2.1 镀层表面 Cu 的价态

从 Cu 元素的高分辨谱中可知其结合能为 933.254 eV,与 Cu₂O 的结合能(933.1 eV)^[6]和 Cu 的结合能(933.1 eV)^[6]相一致,说明镀层表面 Cu 的价态为+1 和 0 价共存,一部分以 Cu₂O 形式存在,一部分与 Sn、P 以合金形式存在。

2.1.2.2 镀层表面 P 的价态

零价 P 的结合能是 129.1 eV^[6],BaHPO₃ 的结合能为 132.6 eV^[6],分别与镀层表面 P 元素的高分辨谱中所得结合能 129.432 eV 和 132.692 eV 相近,说明镀层表面 P 的价态为 0 价和+3 价,从峰面积上看,大部分 P 以 0 价态存在,微量 P 以氧化物形式存在。

2.1.2.3 镀层表面 Sn 的价态

由表 3 可以知道 Sn 的结合能为 484.602 eV 和 486.689 eV,分别与 Sn 的结合能 484.8 eV^[6]与 SnO 的结合能 486.7 eV^[6]一致。表明 Sn 的价态为 0 和+2 价,从 Sn 的溅射前的 XPS 高分辨率谱中还可以发现,+2 价 Sn 的峰值比零价 Sn 的峰值要稍高一些,因而一部分 Sn 以氧化物形式存在,与 Cu、P 以合金形式共存的 Sn 的含量稍少一些。

同样对照文献[6]可知,O 以-2 价,Fe 以+2、+3 价存在。从图 1 中可以看出溅射前镀层表面含 O 量高达 25.85%,Cu36.29%,P1.40%,Sn1.15%,Fe13.24%,因此镀层表面含 Cu-Sn-P 合金量较少,主要由氧化物 Cu₂O+SnO+FeO+Fe₂O₃ 组成。

2.2 Cu-Sn-P 镀层耐蚀性的研究

上述分析知镀层表面主要由 Cu、Sn、Fe 的氧化物组成,当样片长期露置在空气中时,表面的氧化反应仍会继续进行,因而镀层颜色随着放置时间的延长还会加深。为了保护镀层表面的仿金色,镀层表面需作适当的处理。一般是涂以透明油漆或化学方法以形成一层保护膜。本实验室曾研究了在 Cu 表面形成一系列不同保护膜的机理、组成、结构和性质,得到了不同颜色、不同性能的金属表面保护膜,大大增强了金属表面的防腐性能^[7~11]。本文研究了一些含 N、S 杂环化合物在 Cu-Sn-P 合金镀层表面所形成的保护膜的耐腐蚀情况,并与空白钢片、未处理的 Cu-Sn-P 镀层进行了对比,结果见表 4。

表 4 加速腐蚀实验结果
Table 4 Results of Accelerated Corrosion and Tarnish Tests

sample	salt water dipping/h ^a	H ₂ S tarnish/min ^b
pure steel plate	—	15
Cu-Sn-P	1.5	0.5
Cu-Sn-P/PMTA	36	800
Cu-Sn-P/BTA	8	35
Cu-Sn-P/MBT	6.5	2
Cu-Sn-P/2-AP	5	1

a, faint muddy; b, faint tarnish

结果表明 Cu-Sn-P 镀层经 PMTA 处理后,膜层耐 NaCl、H₂S 腐蚀能力显著提高,分别为处理前的 8 倍和 1600 倍。其防变色效果优于 BTA、MBT 和 2-AP。

根据缓蚀剂作用机理的成膜理论,有机缓蚀剂在金属表面可形成吸附膜、钝化膜或沉淀膜。当有机缓蚀剂与金属离子作用时,其极性基团吸附在镀层表面,改变了双电层结构,提高了金属离子化过程的活化能,而非极性基团则形成了一层疏水膜起遮蔽作用来保护金属表面^[12],由于 Cu-Sn-P 镀层表面主要以氧化物

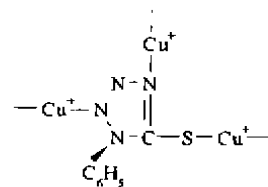


图 2 PMTA 与 Cu(I) 所形成膜的结构式

Fig. 2 Structure of Cu(I)-PMTA film

形式存在,其中 Cu₂O、FeO 和 Fe₂O₃ 的含量最多,当它与杂环化合物反应时,金属离子可以与配体通过电子对配位成键,得到疏水性较好的稳定的配合物的保护膜。这些保护膜位于镀层与腐蚀性介质之间,因而延缓或阻止了腐蚀过程的进行。由于金属离子与不同缓蚀剂中的 N 原子、S 原子成键的情况不同,因而所形成的膜的耐腐蚀性能也不同。其中 PMTA 分子成键能力明显优于 BTA、MBT 和 2-AP。图 2 给出了 PMTA 分子与 Cu(I) 形成的配合物膜的结构式。可以看出一个 PMTA 分子可同时与三个 Cu⁺ 成键形成聚合配合物,此聚合配合物在许多溶剂中稳定且不溶解,由于其加强和填充了 Cu-Sn-P 合金表面膜层,因而起到了较好的抗蚀保护作用。

3 结 论

Cu-Sn-P 镀层含 Cu 87.42%、Sn 4.92%、P 2.85%、O 2.52% 和 Fe 2.23%。这样的组成结构与单一的铜镀层相比,增加了 Sn 和 P,使得镀层具备了高的强度和硬度及较好的耐磨性,但耐蚀性能较差,用 PMTA 对镀层进行处理,它可与镀层表面金属离子形成稳定的疏水的配合物的保护膜,其耐 NaCl 溶液、H₂S 气体腐蚀能力大大提高,优于其他常用的缓蚀剂 MBT、BTA 和 2-AP 等。

参 考 文 献

- [1] FAN Jing-Li(方景礼), LIU Qin(李 琴), SONG Wen-Bao(宋文保) et al *Canliao Baohu (Materials Protection)*, 1993, 26(7), 8.
- [2] George T. D., John C. B. *Plating and Surface Finishing*, 1990, 76(9), 54.
- [3] YUAN Zhong-Zhi(袁中直), YAO Lu-An(姚禄安), GAN Fu-Xing(甘复兴) *Canliao Baohu (Materials Protection)*, 1996, 28(10), 6.
- [4] ZHANG Jian(张 健) *Canliao Baohu (Materials Protection)*, 1995, 28(1), 11.
- [5] Ye X. R., Xin X. Q., Zhu J. J., Xue Z. L. *Applied Surface Science*, 1998, 135, 307.
- [6] Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E. et al *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp: Eden Praries, MN, 1979.
- [7] YE Xiang-Rong(叶向荣), HOU Hong-Wei(侯红卫), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, 1995, 12(2), 5.
- [8] YE Xiang-Rong(叶向荣), XIN Xin-Quan(忻新泉) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, 1995, 53, 462.
- [9] Ye X. R., Hou H. W., Xin X. Q. *Applied Surface Science*, 1995, 89, 151.

- [10] Ye X. R., Xin X. Q., Zhou H. N. *Plating and Surface Finishing*, 1996, 83(5), 142.
- [11] Ye X. R., Xin X. Q., Xin F. B. *J. Applied Electrochem.*, 1997, 27(6), 659.
- [12] HU Yao-Jiang(胡耀江), ZHANG Shu-Ling(张淑玲) *Huagong Fushu Yu Baohu (Corrosion and Protection of Chemical Industry)*, 1991, (4), 10.

STUDIES ON CONSTITUTION OF THE Cu-Sn-P ALLOY COATING AND ITS CORROSION RESISTANCE

WANG Hong-Yan LU Xue-Feng YE Xiang-Rong XIN Xin-Quan

(*Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

The composition of the coating of the Cu-Sn-P alloy was analyzed by using the methods of AES and XPS. The results show the coating constitution of Cu 85.42, Sn 4.92, P 2.85, Fe 2.23 and O 2.52%, which was treated with PMTA (1-phenyl-5-mercaptotetrazole), the resulting complex film is thin and density. This protecting coating has stronger corrosion resistance and good golden appearance than other antitarnish agent such as BTA (benzotriazole), MBT (2-mercaptobenzothiazole) and 2-AP (2-aminopyrimidine).

Keywords: Cu-Sn-P alloy composition PMTA corrosion resistance